Konstitutionsbeziehungen

zwischen

Ricinölsäure- und Oelsäurederivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Otto Behrend
aus Varzin i. Pom.

Berlin 1896.
A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)
Stallschreiberstrasse 45-46.

Referent:
Professor Dr. Michaelis.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0216

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1895 und des Wintersemesters 1895/96 im Organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. C. Liebermann,

auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung ich diese Arbeit ausführte, für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortschritt der Untersuchung entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Im Laboratorium des Herrn Professor Liebermann wurde von Baruch[1]) für die Ketostearinsäure die Konstitution $CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$ bewiesen. Der Gang seiner Untersuchung war folgender:

Durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Stearolsäure, $CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7COOH$, Schmelzpunkt 48°, erhielt er eine Säure vom Schmelzpunkt 76°, $CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$, der er den Namen Ketostearinsäure gab. Diese sollte mit Hydroxylamin eine Ketoximstearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_7C(CH_2)_8COOH$$
$$\|$$
$$N$$
$$|$$
$$O \quad ,$$
$$|$$
$$H$$

liefern, bestehend aus zwei stereoisomeren Konfigurationen

I.

$$CH_3(CH_2)_7C(CH_2)_8COOH$$
$$\|$$
$$NOH$$

II.

$$CH_3(CH_2)_7C(CH_2)_8COOH$$
$$\|$$
$$HON \quad ,$$

[1]) Berichte 27, 172.

Diese sollten durch die Beckmann'sche Umlagerung mittelst konzentrierter Schwefelsäure ein Gemisch zweier substituierter Säureamide

I. $C_8H_{17}CO\,NH(CH_2)_8COOH$
Pelargonyl-Aminononansäure

und

II. $C_8H_{17}NH\,CO(CH_2)_8COOH$
Octylaminosebacinsäure

geben.

Die aus den letzteren, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr entstandenen Spaltungsprodukte bewiesen die Richtigkeit dieser Annahme. Es bildeten sich bei dieser Spaltung aus dem einen Teile des Umlagerungsproduktes

I. $C_8H_{17}\underset{HO}{CO}\,\underset{H}{NH}(CH_2)_8COOH$,

$C_8H_{17}COOH$, Pelargonsäure,

und

$NH_2(CH_2)_8COOH$, Aminononansäure;

aus dem anderen Teile

II. $C_8H_{17}\underset{H}{NH}\,\underset{HO}{CO}(CH_2)_8COOH$,

$C_8H_{17}NH_2$, Octylamin,

und

$COOH(CH_2)_8COOH$, Sebacinsäure.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Konstitution für die 10-Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$, die richtige ist.

In demselben Laboratorium stellte Goldsobel[1]) für die Ketooxystearinsäure die Formel

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH$$

auf. Er erhält diese Säure aus der Ricinstearolsäure,

[1]) Berichte 27, 3121.

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}CH_2C\equiv C(CH_2)_7COOH,$$

wie Baruch die Ketostearinsäure aus der Stearolsäure, und folgert aus den erhaltenen vier Spaltungsprodukten des Oxims

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\!\!\diagup}{CH\,CH_2\,CH_2\,CO}},\ \gamma\text{-Dekalacton},$$

$$NH_2(CH_2)_7COOH,\ 8\text{-Aminooctansäure},$$

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle NH}{\underset{\diagdown\!\!\diagup}{CH\,CH_2\,CH_2}},\ \alpha\text{-Hexyltrimethylenimin},$$

$$COOH(CH_2)_7COOH,\ \text{Azelaïnsäure},$$

für die zwei strukturisomeren Umlagerungsprodukte die Konstitutionsformeln

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2CONH(CH_2)_7COOH$$

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2NHCO(CH_2)_7COOH,$$

somit für die zwei stereoisomeren umgelagerten Ketoximoxystearinsäuren die räumlichen Formeln:

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}(CH_2)_7COOH$$

und

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2\underset{\displaystyle HON}{\underset{\|}{C}}(CH_2)_7COOH,$$

in denen die NOH- und OH-Gruppen in der zur Ringschliessung begünstigten 1-4-Stellung sich befinden.

Hieraus ergiebt sich für die Ketooxystearinsäure die Konstitution

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH\,.$$

Im Anschluss an diese Arbeiten wurde die vorliegende Dissertation auf Veranlassung des Herrn Professor Liebermann angefertigt.

Der Zweck der Arbeit war, durch Elimination des Hydroxyls der Ricinölsäurederivate zu Verbindungen zu gelangen, welche mit entsprechenden Derivaten der Oelsäurereihe vergleichbar wären. Durch weitere Reduktion der Ketogruppe hoffte ich zur Stearinsäure, durch Einführung von Amidogruppen an Stelle des Hydroxyls zu Ringschliessungen zu kommen, die etwa die folgenden Formen annehmen könnten:

$$CH_3(CH_2)_5CHCH_2CH = C(CH_2)_7COOH$$
$$NH$$

$$CH_3(CH_2)_5CHCH_2CH_2C(CH_2)_7COOH\,.$$
$$N$$

Es gelang die CH . OH-Gruppe ohne weitere Veränderung der Verbindung in eine CH_2-Gruppe zu verwandeln, und man musste so zu einer Ketostearinsäure kommen, die, wenn die von Goldsobel aufgestellte Konstitution für die Ketooxystearinsäure die richtige ist, eine isomere von Baruch's Ketostearinsäure wäre. Man würde die

9-Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$,

erhalten, während jene

10-Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$,

Schmp. 76⁰ ist. Die Richtigkeit bewies ein höherer Schmelzpunkt, 83⁰, andere Löslichkeitsverhältnisse, sowie die Spaltungsprodukte des Oxims.

Baruch erhielt:
Octylamin,
Sebacinsäure,
Pelargonsäure und
Aminononylsäure;
während die **9-Ketostearinsäure**
Nonylamin,
Azelaïnsäure,
Dekansäure und
Aminooctylsäure
lieferte.

Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die eisessigsaure Lösung der Ketooxystearinsäure erhält man eine Säure, die an Stelle des Hydroxyls ein Chloratom hat, die Chlorketostearinsäure. Erhitzt man die eisessigsaure Lösung dieser Säure mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man Stearolsäure.

Die Entstehung der Stearolsäure bei der Reduktion der Chlorketostearinsäure ist sehr auffallend. Es wird dabei nämlich nicht allein das Chlor resubstituiert, sondern auch aus der Ketogruppe und einer Nachbarmethylengruppe ein Molekül Wasser abgespalten,

$$CH_3(CH_2)_5CHClCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH + H_2$$
$$= CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7COOH + HCl + H_2O,$$

so, dass gerade die umgekehrte Reaktion vor sich geht, wie bei der Bildung der Ketostearinsäure von Baruch und Holt [1]). Ketostearinsäure selbst lässt sich bei dem gleichen Verfahren nicht in Stearolsäure zurückverwandeln.

Da, wie gleich gezeigt werden wird, die Stelle der Ketogruppe in der Chlorketostearinsäure von derjenigen in der 10-Ketostearinsäure verschieden ist, so ergiebt sich hieraus, dass der Sauerstoff der Ketogruppe in der einen

[1]) Berichte **26**, 838.

Stellung zum Austritt als Wasser geneigter ist als in der anderen, was durch den Umstand, dass die 9-Ketostearinsäure auch zu Stearolsäure reduziert wird, bestätigt ist.

Die vorstehenden Resultate stimmen sehr gut für die von Baruch für Ketostearinsäure und Stearolsäure, sowie für die von Goldsobel für Ketooxystearinsäure (aus Ricinölsäure) entwickelten Formeln und zeigen folgenden interessanten Zusammenhang zwischen den Gliedern der Oel- und der Ricinölsäurereihe.

Ketostearinsäure ist nach Baruch

$$CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$$

woraus sich für die Stearolsäure zwei Formeln ableiten:

a) $CH_3(CH_2)_7C\equiv C(CH_2)_7COOH$

b) $CH_3(CH_2)_6C\equiv C(CH_2)_8COOH,$

von welchen die symmetrische Formel a) aber schon von Baruch als die wahrscheinlichere angenommen ist.

Ketooxystearinsäure ist nach Goldsobel:

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH\ ,$$

daher Chlorketostearinsäure

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH\ ,$$

daraus 9-Ketostearinsäure

$$CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH.$$

Durch Resubstitution von Chlor und Austritt von Wasser entsteht Stearolsäure von obiger Formel a):

$$CH_3(CH_2)_7C\equiv C(CH_2)_7COOH,$$

welche durch Wasseranlagerung in die Ketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH,$$

übergeht.

Hieraus ergiebt sich noch, dass der Stearolsäure nur die Formel a) und nicht mehr die Formel b) zukommen kann.

Es ist hierdurch ein direkter Weg von der Ricinölsäurereihe zur Oelsäurereihe gegeben. Man gelangt von der Ricinölsäure durch die Ricinstearolsäure, Ketooxystearinsäure, Chlorketostearinsäure zur Stearolsäure, von dieser zur Ketostearinsäure.

Bei der Behandlung der Chlorketostearinsäure mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich Stearinsäure. Claus und Hasenkampf[1]) erhielten sie aus Ricinölsäure durch Eintragen von Phosphor und Jod unter Erwärmen. Die Ueberführung der Chlorketostearinsäure in Stearolsäure und Stearinsäure, sowie die Darstellung der Stearinsäure von Claus und Hasenkampf beweisen, dass die Ricinölsäure die Kohlenstoffkette der Stearinsäure besitzt.

[1]) Berichte 9, 1916.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für meine Arbeit,

die Ketooxystearinsäure,

stellte ich auf dem Wege her, den Goldsobel benutzt hat.

Das käufliche Ricinusöl wurde mit einer der Verseifungszahl [1]) (für KOH 181) entsprechenden Menge Aetznatron in wässeriger Lösung verseift. Die Seife wurde in Wasser gelöst, mit einer dem Aetznatron äquivalenten Menge Salzsäure versetzt und erhitzt, bis sich eine klare ölige Schicht über der wässerigen gesammelt hatte. Diese rohe Ricinölsäure wurde mit warmem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst, stark verdünnt und mit einer verdünnten Chlorbariumlösung gefällt. Das voluminöse weisse Bariumsalz wurde gut mit Wasser ausgewaschen und bei mittlerer Temperatur getrocknet; darauf mit etwa der fünffachen Menge Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Man erhält eine Lösung des ricinölsauren Bariums, und es bleiben nur geringe Mengen des weissen stearinsauren Bariums ungelöst. Durch Heissfiltration, Verjagen des Alkohols und Zersetzen der Masse mit Salzsäure erhält man die bei 16 — 17° schmelzende

Ricinölsäure,

$$CH_3(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H\,CH_2\,CH = CH(CH_2)_7\,COOH$$

[1]) Benedikt, Analyse der Fette.

Durch Addition von 2 Atomen Brom entsteht das

Ricinölsäuredibromid,

$$CH_3(CH_2)_5CH\,CH_2\,CH-CH(CH_2)_7\,COOH$$
$$\quad\;|\qquad\;|\qquad\;|$$
$$\quad OH\quad Br\quad Br$$

Zu der mit viel Wasser übergossenen Ricinölsäure wird die berechnete Menge Brom nach und nach unter Schütteln zugesetzt. Man giebt behufs vollständiger Bromierung einen kleinen Ueberschuss an Brom hinzu, bis die gelbe Farbe der wässerigen Lösung auch beim Erwärmen nicht mehr verschwindet. Das Wasser wird von dem am Boden liegenden schweren Oele abgegossen, dieses mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und so vom überschüssigen Brom möglichst befreit.

Das Ricinölsäuredibromid bildet ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das in Alkohol, Aether und Alkalien sehr leicht löslich und ziemlich beständig ist.

Bei 12 — 18 stündigem Erhitzen mit der vierfachen Menge der berechneten an Kalihydrat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler spaltet das Ricinölsäuredibromid zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und liefert die

Ricinstearolsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CH\,CH_2\,C\equiv C(CH_2)_7\,COOH$$
$$\quad\;|$$
$$\quad OH$$

Der Alkohol wird abdestilliert, die Seife in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zersetzt. Goldsobel[1]) zerlegt das Ricinölsäuredibromid auch durch 4—5 stündiges Kochen von 1 Teil Dibromid mit 1,3 — 1,5 Teilen festem Aetzkali und 1,25 Teilen Wasser und behandelt dann die Seife wie vorher.

[1]) Berichte 28, 1448. Anm. 3.

Die freie Ricinstearolsäure scheidet sich auf der Oberfläche als Oel ab, das beim Stehen zu einem gelbbraunen Kuchen erstarrt. Dieser wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet so weisse Krystallnadeln oder Blättchen, die bei 53° schmelzen, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sind. Beim Erhitzen ist sie beständig und sublimiert sogar. Die Ricinstearolsäure wird durch ihr Verhalten im Sonnenlicht gegen Jod bei Gegenwart von Eisenjodür als eine Säure mit dreifacher Bindung gekennzeichnet. Sie absorbiert ein Molekül Jod, was nach den Untersuchungen von Liebermann und Sachse[1]) nur die Säuren der Propiolsäurereihe, wie die Phenylpropiolsäure, Behenolsäure, Stearolsäure, dagegen nicht die der Oelsäurereihe, wie die Eruka-, Brassidin-, Elaïdin- und Piperinsäure zu thun vermögen.

Die Ricinstearolsäure wird als feines trocknes Pulver in die 5—6fache Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure nach und nach unter guter Kühlung eingetragen; in dieser löst sie sich unter Erwärmung und unbedeutender Entwicklung von schwefliger Säure auf. Die gelbbraun gefärbte Lösung goss ich im Gegensatz zu Goldsobel, der sie 2—3 Stunden stehen lässt, sofort in viel kaltes Wasser unter beständigem Umrühren. Ich fand, dass die Ausbeute erhöht, und das Produkt reiner erhalten wurde, als wenn man die Lösung einige Stunden stehen lässt. Das Eingegossene verwandelt sich zu einem lockern grauen Niederschlage, der ein paar Stunden mit dem sauren Wasser in Berührung gelassen, dann abfiltriert und sehr sorgfältig ausgewaschen wird. Am besten krystallisiert man ihn aus Eisessig oder Alkohol um, und erhält so die

[1]) Berichte 24, 4116.

Ketooxystearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

als weisse Nadeln, vom Schmp. 84°.

Diese Säure als solche erwies sich für mich zur weiteren Bearbeitung nicht geeignet, da das Hydroxyl sich zu schwer reduzieren liess. Starke Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoffsäure, zerstörten die ganze Verbindung.

Ich ging daher von dem schon von Goldsobel[1]) hergestellten

Chlorketostearinsäureäthylester,

$$CH_3(CH_2)_5CH(Cl)CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOC_2H_5,$$

aus. Die Ketooxystearinsäure wird in Alkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas in die gut gekühlte Lösung bis zur Sättigung eingeleitet. Man setzt dann soviel Wasser hinzu, dass die Lösung eben trübe wird und lässt sie an einem kühlen Orte etwa 12 Stunden stehen. Der Ester krystallisiert dann in Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ihn rein vom Schmp. 38°. Ich hoffte, dass die CH . Cl-Gruppe sich leichter reduzieren lassen würde, und behandelte deshalb den Ester in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10 Stunden lang. Die Lösung goss ich in Wasser, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an und filtrierte die weissen ausgeschiedenen Flocken ab. Diese erwiesen sich nach dem Auswaschen mit Wasser chlorfrei, durch ihre Löslichkeit in Soda als Säure, der Ester war also gleichzeitig verseift worden. Diese Verbindung zeigte sich aber

[1]) Dissertation, Berlin 1895.

durch die Eigenschaft ein Molekül Brom aufzunehmen als ungesättigte Säure, die durch Abspaltung von Salzsäure entstanden war, und entweder

9-Keto-11-12-Oelsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CH = CHCH_2CO(CH_2)_7COOH$$

oder

9-Keto-12-13-Oelsäure,

$$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH$$

sein konnte, je nachdem sich der Wasserstoff der Chlorketostearinsäure

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH$$

von einer rechten oder linken Methylengruppe abspaltet. Es bildet sich hier [1]) die

9-Keto-12-13-Oelsäure,

$$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH.$$

Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, krystallisiert aus Alkohol in weissen Tafeln und Blättchen, die bei 61° schmelzen.

0,2122 g Substanz gaben 0,5643 g CO_2
und 0,2070 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_3$		Gefunden:
Prozente:	C = 72,97	72,52
	H = 10,81	10,83

Dibrom-9-Ketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_4\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

wird durch Zugabe eines Moleküls Brom zu der Lösung der ungesättigten Säure in Schwefelkohlenstoff erhalten. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinter-

[1]) Den Beweis werde ich später bringen.

bleibt ein rothbraunes, schwer bewegliches Oel, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In der Kälte erstarrt es.

0,2500 g Substanz gaben 0,2077 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_3Br_2$	Gefunden:
Prozente: Br = 35,08	35,36

Um ein brauchbareres Material als den Ester zu erlangen, versuchte ich die freie Chlorketostearinsäure darzustellen.

Ein Versuch, aus diesem Ester durch vorsichtige Verseifung zur Säure zu gelangen, missglückte, da auch hierbei unter Salzsäureabspaltung die ungesättigte Säure entstand.

Chlorketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H\,CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH\,,$$

erhält man durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas bis zur Sättigung in die gekühlte Lösung der Ketooxystearinsäure in Eisessig. Durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in viel Wasser wird sie in Gestalt weisser Flocken gefällt, die man nach sorgsamem Auswaschen aus 96 prozentigem Alkohol umkrystallisiert.

Die Chlorketostearinsäure (9-Keto-12-Chlorstearinsäure) krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 64°. Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

0,1280 g Substanz gaben 0,3032 g CO_2
und 0,1180 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{33}O_3Cl$	Gefunden:
Prozente: C = 64,96	64,30
H = 9,92	10,23

Chlorbestimmung nach Carius.

0,1294 g Substanz gaben 0,0550 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{33}O_3Cl$	Gefunden:
Prozente: Cl = 10,68	10,51

Chlorketostearinsaures Barium,

$$(C_{18}H_{32}O_3Cl)_2Ba,$$

wird durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Chlorketostearinsäure mittelst Chlorbarium erhalten. Es bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen zusammenballt und in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist.

0,2598 g Substanz gaben 0,0753 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{18}H_{32}O_3Cl)_2Ba$	Gefunden:
Prozente: Ba = 17,12	17,05

Bei den Versuchen zur Resubstitution des Chlors in dieser Säure mittelst Natriumamalgam wurde aber kein besserer Erfolg erzielt als bei dem Ester, und auch hier die ungesättigte Säure erhalten. Die ungesättigte Natur wurde durch das Verhalten gegen Brom in Schwefelkohlenstoff bestätigt, wobei sie ein Molekül Brom entfärbt.

Dasselbe Resultat wie Natriumamalgam liefert die Behandlung der Chlorketostearinsäure mit Aetznatron, Aetzkali und Ammoniak. Die Reaktion vollzieht sich sehr bald in der Wärme, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur (mehrere Tage).

Es scheint, dass die Ketogruppe durch Natriumamalgam nicht angegriffen wird. Um dafür noch andere Beweise zu erbringen, wurden die Ketooxystearinsäure und die Ketostearinsäure derselben Behandlung unterworfen; sie blieben jedoch beide unverändert, wie dies die Eigenschaften und Analysen bestätigen.

Ketooxystearinsäure.

0,2375 g Substanz gaben 0,5969 g CO_2
und 0,2349 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_4$		Gefunden:
Prozente:	C = 68,78	68,55
»	H = 10,82	10,98

Ketostearinsäure.

0,2125 g Substanz gaben 0,5892 g CO_2
und 0,2205 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$		Gefunden:
Prozente:	C = 72,48	72,23
	H = 11,41	11,53

Die Resubstitution des Chlors durfte nicht in alkalischer, sondern musste in neutraler oder saurer Lösung erfolgen. Ich machte deshalb einen Versuch mit Aluminiumamalgam in Lösungen von Wasser, Alkohol und Aether. Es zeigte sich zwar nach einigen Tagen eine Abnahme an Chlor; ich sah aber ein, dass dieser Weg nicht zum Ziel führen würde.

Einen besseren Erfolg ergab die Behandlung einer eisessigsauren Lösung der Chlorketostearinsäure mit Zinkstaub und wenig Salzsäure. Zwar fand in der Kälte auch in 24 Stunden keine Einwirkung statt. Als aber dieselbe Mischung 2 Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt wurde, schied sich auf Zusatz von Wasser ein chlorfreies Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 96 prozentigem Alkohol stellte die Substanz kleine Blättchen dar, welche den konstanten Schmelzpunkt von 48° zeigten und sich als

Stearolsäure,

$CH_3(CH_2)_7C{-}C(CH_2)_7COOH$

erwiesen.

0,2190 g Substanz gaben 0,6171 g CO_2
und 0,2304 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$	Gefunden:
Prozente:	C = 77,14	76,85
»	H = 11,46	11,69

Um noch einen weiteren Nachweis, dass es sich hier um Stearolsäure und nicht um eine gleich zusammengesetzte Verbindung handelt, zu erbringen, wurde die obige Substanz nach der von Baruch und Holt[1]) angegebenen Methode (Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure und Eingiessen in Wasser) in die Ketostearinsäure überzuführen versucht. Das hierbei erhaltene Product zeigte dieselbe Löslichkeit und den richtigen Schmelzpunkt der Ketostearinsäure 76°, sowie deren Zusammensetzung

$$CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH.$$

0,1885 g Substanz gaben 0,4994 g CO_2
und 0,1971 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$	Gefunden:
Prozente:	C = 72,48	72,25
»	H = 11,41	11,61

Die Ausbeute an Stearolsäure aus Chlorketostearinsäure war eine geringe.

Die Ketostearinsäure zeigte bei dieser Behandlung keine Veränderung. Auf Zusatz von Wasser schieden sich weisse Flocken aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 76° hatten.

Die Analyse gab die Bestätigung.

0,2029 g Substanz gaben 0,5360 g CO_2
und 0,2133 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$	Gefunden:
Prozente:	C = 72,48	72,01
»	H = 11,41	11,68

[1]) Berichte 26, 838.

Darauf behandelte ich die alkoholische Lösung der Chlorketostearinsäure mit Zink und Salzsäure, nachdem ich in wässeriger Suspension ebenfalls keinen Erfolg hatte. Bei gewöhnlicher Temperatur führte auch diese Behandlung zu keinem Resultat. Beim Erwärmen auf 80—90° jedoch erhielt ich nach einigen Stunden einen chlorfreien Körper, der zum Teil verestert war. Ich verseifte ihn und erhielt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol die

9-Ketostearinsäure,

$CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$,

die in undeutlichen weissen Blättchen krystallisiert, bei 83° schmilzt und in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich ist.

0,1812 g Substanz gaben 0,4792 g CO_2
und 0,1890 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$		Gefunden:
Prozente:	C = 72,48	72,13
»	H = 11,41	11,58

Einen Beweis für die Richtigkeit der Konstitution hoffte ich aus den Spaltungsprodukten des Oxims erbringen zu können.

Die Ketostearinsäure sollte mit Hydroxylamin eine Ketoximstearinsäure

$$CH_3(CH_2)_8C(CH_2)_7COOH$$
$$\|$$
$$N$$
$$|$$
$$O$$
$$|$$
$$H$$

liefern, bestehend aus zwei stereoisomeren Konfigurationen:

I.

$$CH_3(CH_2)_8C(CH_2)_7COOH$$
$$\|$$
$$HON$$

II.

$$CH_3(CH_2)_8C(CH_2)_7COOH$$
$$\|$$
$$NOH$$

Diese sollten durch die Beckmann'sche Umlagerung mittelst konzentrierter Schwefelsäure ein Gemisch zweier substituierter Säureamide geben,

I. $CH_3(CH_2)_8NHCO(CH_2)_7COOH$,
Nonylaminoazelaïnsäure,

und

II. $CH_3(CH_2)_8CONH(CH_2)_7COOH$,
Dekanylaminooctansäure.

Durch Erhitzen der letzteren mit rauchender Salzsäure im Rohr entstehen Spaltungsprodukte, die die Richtigkeit dieser Voraussetzung beweisen.

Es bildeten sich bei der Spaltung aus dem ersten Teil des Umlagerungsproduktes

I. $CH_3(CH_2)_8NH\,CO(CH_2)_7COOH$,
$H\quad HO$

Nonylamin, $CH_3(CH_2)_8NH_2$,
und Azelaïnsäure, $COOH(CH_2)_7COOH$,

aus dem zweiten Teil

II. $CH_3(CH_2)_8CO\,NH(CH_2)_7COOH$,
$HO\quad H$

Dekansäure, $CH_3(CH_2)_8COOH$,
und Aminooctansäure, $NH_2(CH_2)_7COOH$.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Konstitution für die 9-Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$, die richtige ist.

9-Ketostearinsäure und Hydroxylamin.

Ketoximstearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_8C(NOH)(CH_2)_7COOH.$$

Ein Molekül der Ketostearinsäure wird mit einem Molekül salzsaurem Hydroxylamin und drei Molekülen

Aetznatron in alkoholischer Lösung zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol abdestilliert, die alkalische Masse in Wasser gelöst und kalt mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich ein Oel ab, das bei niedriger Temperatur zu einer gelblichen Masse erstarrt. Diese wird mit Aether aufgenommen, der Aether abdestilliert, und das Produkt gut über Schwefelsäure getrocknet. Darauf wird es in die 5—6fache Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und die Lösung 2 bis 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann vorsichtig in viel Wasser gegossen. Man erhält so bräunliche Flocken, die, aus Alkohol umkrystallisiert, einen weissen, bei 75—85° schmelzenden Körper darstellen. Dieser unscharfe Schmelzpunkt lässt auf das Vorhandensein zweier isomeren Konfigurationen der Ketoximstearinsäure schliessen.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird kein Hydroxylamin abgespalten, ein Zeichen, dass die Umlagerung erfolgt ist.

0,2640 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 18° C. und 746,6 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{35}O_3N$	Gefunden:
Prozente: N = 4,47	4,95

Dieses Produkt wird mit rauchender Salzsäure im Rohr drei Stunden auf 180° erhitzt, der Rohrinhalt in einen geräumigen Kolben gegossen und im Wasserdampfstrom destilliert. Zuerst geht ein Körper über, der in der Vorlage erstarrt, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 31° schmilzt und

Dekansäure,

$CH_3(CH_2)_8COOH$,

ist. Dieselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in heissem Wasser wenig, in kaltem fast unlöslich.

0,2175 g Substanz gaben 0,5537 g CO_2
und 0,2322 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$		Gefunden:
Prozente:	C = 69,77	69,42
»	H = 11,62	11,86

Dekansaures Barium,

$$\begin{matrix} CH_3(CH_2)_8COO \\ CH_3(CH_2)_8COO \end{matrix} \Big\rangle Ba,$$

erhält man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Dekansäure mittelst Chlorbarium als weissen Niederschlag. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem und daraus in Blättchen krystallisierend. Löslich in kochendem Alkohol. Für die Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0,1925 g Substanz gaben 0,0932 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{38}O_4Ba$		Gefunden:
Prozente:	Ba = 28,60	28,47

Der Kolbeninhalt wird nach Entfernung der Dekansäure mit einem Ueberschuss an Aetznatron alkalisch gemacht und weiter im Dampfstrom erhitzt. Hierbei geht ein unangenehm riechendes Oel über, das

Nonylamin,

$$CH_3(CH_2)_8NH_2.$$

Dieses wurde ausgeäthert, der Aether abdestilliert und das zurückgebliebene Oel in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Man erhält einen gelben krystallinischen Niederschlag, das Platindoppelsalz des salzsauren Nonylamins. Dasselbe wurde zur Analyse bei 50—60° getrocknet.

0,2600 g Substanz gaben 0,0724 g Pt.

Berechnet für $(C_9H_{19}NH_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden:
Prozente:	Pt = 27,91	27,84

In dem Destillationsrückstande bleiben noch die Natriumsalze der erwarteten Spaltungsprodukte, Azelaïnsäure und Aminooctansäure, zurück. Dampft man die Lösung ein und säuert sie mit Salzsäure an, so scheiden sich weisse Blättchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 106° zeigen und sich als

Azelaïnsäure,

$COOH(CH_2)_7COOH$,

erweisen. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, aus dem sie in Blättchen krystallisiert, ebenso in Alkohol und Aether.

0,2540 g Substanz gaben 0,5328 g CO_2
und 0,2005 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}O_4$		Gefunden:
Prozente:	C = 57,44	57,21
»	H = 8,51	8,77

Azelaïnsaures Barium,

$COO(CH_2)_7COO$
Ba

wird durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Azelaïnsäure mittelst Chlorbarium erhalten. Dasselbe ist ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0,1655 g Substanz gaben 0,1189 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ba$		Gefunden:
Prozente:	Ba = 42,41	42,23

Die meiste der im Spaltungsgemische enthaltenen Azelaïnsäure erhält man durch Krystallisation aus der wässerigen Lösung. Die kleine Menge, welche ihrer Wasserlöslichkeit wegen zurückbleibt, entfernt man durch Schütteln der Lösung mit viel Aether, der diese aufnimmt. Nach dem Abdampfen der wässerigen Lösung

hinterbleiben Kochsalz und das salzsaure Salz der Aminooctansäure. Durch Digerieren mit absolutem Alkohol wird das letztere gelöst. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Alkohols erhält man das

Salzsaure Salz der Aminooctansäure,

$$HCl\,NH_2(CH_2)_7COOH,$$

als ein weisses, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer lösliches Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol den Schmp. 147° besitzt.

In Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt, giebt es ein gelbes krystallinisches Platindoppelsalz, das in Wasser und Alkohol schwer löslich ist.

0,1965 g Substanz gaben 0,0519 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{15}NH_2O_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Prozente: Pt = 26,68	26,41

Die Ausbeuten sind bei dieser Operation keine guten, da sich bei der Spaltung harzige Produkte bilden.

Auf beiliegender Tafel sind die Resultate von Goldsobel und Baruch im Vergleich zu den meinen übersichtlich zusammengestellt.

Stearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_{16}COOH,$$

erhält man durch Behandlung der Chlorketostearinsäure mit Jodwasserstoffsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° und in siedender Lösung tritt keine Reaktion ein. Erhitzt man sie aber im Rohr drei Stunden auf 180° mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor, so erhält man ein braunes, fast festes Produkt, das auf Thon gestrichen allmählich fest wurde. Mit Tierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisiert ergaben sich weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 71°, wie bei der gewöhnlichen Stearinsäure, welche mit dieser also identisch waren.

Ketooxystearinsäure. Schmp. 84°.

$CH_3(CH_2)_5CH.OHCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH$

bildet das Oxim: $CH_3(CH_2)_5CH.OHCH_2CH_2C(NOH)(CH_2)_7COOH$

bestehend aus den Isomeren:

$CH_3(CH_2)_5CH.OHCH_2CH_2C(CH_2)_7COOH$ (HON)

$CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2CH_2C(CH_2)_7COOH$ (NOH)

durch Umlagerung und Spaltung:

$CH_3(CH_2)_5CH.OHCH_2CH_2NH.CO(CH_2)_7COOH$ (H, HO) — ölig

$CH_3(CH_2)_5CH.OHCH_2CH_2CO.NH(CH_2)_7COOH$ (HO, H) — ölig

liefert die Spaltungsprodukte:

α-Hexyltrimethylenimin, $CH_3(CH_2)_5CH\langle CH_2CH_2\rangle NH$

Azelaïnsäure, $COOH(CH_2)_7COOH$. Schmp. 106°

γ-Dekalacton, $CH_3(CH_2)_5CH\langle CH_2CH_2\rangle CO$ (O) ölig

Aminooctansäure, $NH_2(CH_2)_7COOH$

α-Hexyltrimethylenimin, $(C_9H_{19}NHCl)_2PtCl_4$. Pt = 28,12 pCt.

Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$ { C = 57,44 pCt. H = 8,51 »

γ-Dekalacton, $C_{10}H_{18}O_2$ { C = 70,58 pCt. H = 10,58 »

Aminooctansäure, $(C_8H_{17}NO_2HCl)_2PtCl_4$. Pt = 26,71 pCt.

9-Ketoste

CH_3

$CH_3(Cl$

CH

CH

$CH_3(CH_2)_8NH.$ H

$CH_3(CH_2)_8CON$ HO

Nonylamin, $CH_3(CH$

Azelaïnsäure, $COOH$

Dekansäure, $CH_3(CH$

Aminooctansäure, NH

Nonylamin, $(C_9H_{19}N$

Azelaïnsäure, C_9H_{16}

Dekansäure, $C_{10}H_{20}$

Aminooctansäure, $(C_8$

arinsäure. Schmp. 83°.

$(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$

$_2)_8C(NOH)(CH_2)_7COOH$

$_3(CH_2)_8C(CH_2)_7COOH$
$\quad\quad\quad\|$
$\quad\quad HON$
$_3(CH_2)_8C(CH_2)_7COOH$
$\quad\quad\quad\|$
$\quad\quad NOH$

$CO(CH_2)_7COOH$
HO } Schmp. 75–85°
$H(CH_2)_7COOH$
H

$_2)_8NH_2$

$(CH_2)_7COOH$. Schmp. 106°
$_2)_8COOH$. Schmp. 30–31°

$_2(CH_2)_7COOH$

$_2HCl)_2PtCl_4$. Pt = 27,84 (Gef.) 27,91 pCt. (Ber.)

O_4 { C = 57,21 (Gef.) 57,44 pCt. (Ber.)
{ H = 8,77 (Gef.) 8,51 » (Ber.)

O_2 { C = 69,42 (Gef.) 69,77 pCt. (Ber.)
{ H = 11,86 (Gef.) 11,62

$_{15}NH_2HCl)_2PtCl_4$. Pt = 26,41 (Gef.) 26,68 pCt. (Ber.)

10-Ketostearinsäure. Schmp. 76°.

$CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$

$CH_3(CH_2)_7C(NOH)(CH_2)_8COOH$

$CH_3(CH_2)_7C(CH_2)_8COOH$
$\quad\quad\quad|$
$\quad\quad HON$
$CH_3(CH_2)_7C(CH_2)_8COOH$
$\quad\quad\quad\|$
$\quad\quad NOH$

$CH_3(CH_2)_7NH.CO(CH_2)_8COOH$
$\quad\quad\quad H\quad HO$ } Schmp. 70–80°
$CH_3(CH_2)_7CONH(CH_2)_8COOH$
$\quad\quad\quad HO\quad H$

Oktylamin, $CH_3(CH_2)_7NH_2$

Sebacinsäure, $COOH(CH_2)_8COOH$. Schmp. 134°
Pelargonsäure, $CH_3(CH_2)_7OOOH$. Schmp. 12,5°

Aminononansäure, $NH_2(CH_2)_8COOH$

Octylamin, $(C_8H_{17}NH_2HCl)_2PtCl_4$. Pt = 29,09 pCt.

Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ { C = 59,28 pCt.
{ H = 8,86 »

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$ { C = 68,36 pCt.
{ H = 11,39 »

Aminononylsäure, $(C_9H_{19}NO_2HCl)_2PtCl_4$. Pt = 25,69 pCt.

0,1696 g Substanz gaben 0,4704 g CO_2
und 0,1971 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$		Gefunden:
Prozente:	C = 76,05	75,65
»	H = 12,68	12,91

Aus den beiden Ketostearinsäuren erhält man durch Jodwasserstoffsäure ebenfalls Stearinsäure.

Claus und Hasenkampf[1]) haben Stearinsäure aus der Ricinölsäure auf folgende Weise erhalten: Sie schütteln die Ricinölsäure mit wenig Wasser zu einer Emulsion und tragen unter Erhitzen auf dem Wasserbade Phosphor und Jod ein. Durch Reduktion der hierbei entstehenden Jodstearidensäure mit Zink und Salzsäure bekommen sie Stearinsäure.

Sie heben hervor, dass Jodwasserstoffsäure im Rohr auch bei 200° diese Reaktion nicht bewirkt habe.

Es gelang mir nicht, die Ketooxystearinsäure in Stearinsäure überzuführen. Ich erhielt nur Schmieren, die sich nicht reinigen liessen. Das Hydroxyl übt hier jedenfalls einen hindernden Einfluss aus.

Durch Substituierung des Chlors der Chlorketostearinsäure hoffte ich zu einer Amidosäure zu gelangen.

Zunächst versuchte ich dies mit Ammoniak zu erreichen. Alle Bemühungen aber, mit wässerigem wie mit alkoholischem Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen im offnen Gefäss und im Rohr führten unter Salzsäureabspaltung nur zu der ungesättigten Säure vom Schmelzpunkt 61°.

Einen besseren Erfolg erhoffte ich von einem schwächer alkalisch wirkenden Reagenz, dem Anilin. Aber auch hier erhielt ich weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen am Rückflusskühler in Alkohol oder Benzol ein

[1]) Berichte 9, 1916.

stickstoffhaltiges Produkt. Das Erhitzen im Rohr hatte gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg.

Säuert man die mit Anilin versetzte alkoholische Lösung der Chlorketostearinsäure nach 3—4 stündigem Erhitzen auf 90—100° mit Salzsäure an, so fallen gelbliche Flocken aus; diese sind chlorfrei und zeigen nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 79°. Die Säure erweist sich nach ihrem Verhalten gegen Brom als eine ungesättigte. Sie entfärbt ein Molekül Brom unter Bildung eines Dibromids und ist

9-Keto-11-12-Oelsäure

$$CH_3(CH_2)_5CH = CH\,CH_2\,CO\,(CH_2)_7\,COOH.$$

0,1955 g Substanz gaben 0,5207 g CO_2
und 0,1944 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_3$		Gefunden:
Prozente:	C = 72,97	72,63
»	H = 10,81	11,04

Durch Behandlung der Chlorketostearinsäure mit Aetznatron, Aetzkali, Ammoniak und Natriumamalgam hatte ich eine ungesättigte Säure erhalten, die bei 61° schmolz. Diese konnte entweder

$$CH_3(CH_2)_4CH = CH\,CH_2\,CH_2\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$$

oder

$$CH_3(CH_2)_5CH = CH\,CH_2\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$$

sein; in letzterer Formel ist die doppelte Bindung um eine CH_2-Gruppe nach rechts verschoben. Fittig[1]) hat bei ungesättigten Säuren eine »Umlagerung« beobachtet, derart, dass beim Kochen mit wässerigem Alkali die doppelte Bindung in der Richtung gegen das Carboxyl wandert; dies erklärt sich durch Addition und Wiederabspaltung in anderer Weise von Atomgruppen oder Atomen, hier wäre es Wasser.

[1]) Berichte 26, 40.

Meistens hat die resultierende Säure einen höheren Schmelzpunkt als die erstere.

Ich kochte die bei 61° schmelzende Säure 80 Stunden mit 15 prozentiger Natronlauge. Nach dieser Zeit konnte ich den Schmelzpunkt der so behandelten Substanz bei 79° konstatieren, ohne dass die Säure ihren ungesättigten Charakter verloren hätte, wie das Verhalten gegen Brom ergab. Die Ausbeute war gering.

Ich glaube daher mit Recht annehmen zu können, dass durch Aetzalkalien die

9-Keto-12-13-Oelsäure [1]), Schmp. 61°,

$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH$,

durch Anilin die

9-Keto-11-12-Oelsäure, Schmp. 79°,

$CH_3(CH_2)_5CH = CHCH_2CO(CH_2)_7COOH$,

entsteht.

9-Keto-11-12-Oelsäuredibromid,

$$CH_3(CH_2)_5CH(Br)-CH(Br)CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

erhält man durch Zugabe eines Moleküls Brom zu der Lösung der 9-Keto-11-12-Oelsäure in Schwefelkohlenstoff. Die Entfärbung tritt ziemlich rasch ein. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein braunes Oel zurück, das in der Kälte erstarrt, sich nicht wesentlich von dem 9-Keto-12-13-Oelsäuredibromid unterscheidet, auch in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

0,2075 g Substanz gaben 0,1720 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_3Br_2$	Gefunden:
Prozente: Br = 35,08	35,28

Die Einwirkung von Piperidin auf Chlorketostearinsäure in alkoholischer und wässeriger Lösung führte eben-

[1]) Siehe Anm. S. 18.

falls zu keinem stickstoffhaltigen Produkte. Nach zweistündigem Erhitzen der Lösung resultierte auf Zusatz von Säure ein gelblicher Niederschlag, der, durch Tierkohle entfärbt und aus Alkohol umkrystallisiert, bei 63—70° schmolz. Der schlechten Krystallisationsfähigkeit wegen gelang es mir nicht den Schmelzpunkt scharf zu erhalten. Aus der Analyse jedoch, sowie dem Umstande, dass der Körper ein Molekül Brom entfärbt, schliesse ich, dass hier ein Gemisch der beiden ungesättigten Säuren vorliegt.

0,1622 g Substanz gaben 0,4312 g CO_2
und 0,1607 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_3$		Gefunden:
Prozente:	C = 72,94	72,50
»	H = 10,81	11,03

Das Produkt ist ein weisses, amorphes Pulver, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Einen letzten Versuch zur Einführung der Amidogruppe machte ich nach der von Gabriel[1]) angegebenen Methode mit Phtalimidkalium. Er erhitzt die halogenhaltige Substanz mit Phtalimidkalium, wobei das betreffende Halogenkali austritt, und die Reste sich zusammenlagern; durch zweistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird dies Produkt in das Amin und Phtalsäure zerlegt.

Beim Erhitzen der Chlorketostearinsäure in absolut alkoholischer Lösung mit Phtalimidkalium bildete sich jedoch unter Salzsäureabspaltung die

9-Keto-11-12-Oelsäure

vom Schmelzpunkt 79°. Sie erwies sich durch das Entfärben eines Moleküls Brom als ungesättigte Säure, krystallisierte aus Alkohol in undeutlichen weissen Blättchen wie die durch Anilin erhaltene Säure.

[1]) Berichte 20, 2224.

Da ich mit der Chlorketostearinsäure Schwierigkeiten für meine Absichten hatte und möglicherweise bessere Erfolge von der entsprechenden Bromverbindung erwarten zu dürfen glaubte, stellte ich die

Bromketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CH\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{}}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

dar. Man erhält sie durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die gekühlte eisessigsaure Lösung der Ketooxystearinsäure, und stellt sie aus dem Reaktionsgemisch in derselben Weise rein her, wie ich dies für die Chlorketostearinsäure angegeben habe. Aus Alkohol und Eisessig krystallisiert sie in kleinen Nadeln vom Schmp. 55°; sie ist in Benzol und Aether leicht löslich.

0,2180 g Substanz gaben 0,1083 g AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{33}O_3Br$	Gefunden:
Prozente: Br = 21,22	21,14

Bei öfterem Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol verwandelt sie sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die Ketooxystearinsäure zurück, wie dies die Eigenschaften und die Analyse des Reaktionsproduktes zeigen.

0,1620 g Substanz gaben 0,4059 g CO_2
und 0,1629 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_4$	Gefunden:
Prozente: C = 68,78	68,33
» H = 10,82	11,17

Die Bromketostearinsäure ergab bei der Behandlung mit Natriumamalgam gleichfalls die 9-Keto-12-13-Oelsäure, Schmelzpunkt 61°, ebenso gelang es nicht von ihr aus zu einer Amidosäure zu kommen. Sie war nicht reaktionsfähiger als die Chlorverbindung, verhielt sich den auf sie einwirkenden Reagentien gegenüber wie diese, war also für meine Zwecke nicht brauchbarer als die Chlorketostearinsäure.

Bromketostearinsaures Barium,

$$\begin{matrix} C_{18}H_{32}O_3Br \\ \\ C_{18}H_{32}O_3Br \end{matrix} \diagdown\!\diagup Ba,$$

wie chlorketostearinsaures Barium.

0,2855 g Substanz gaben 0,0743 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{18}H_{32}O_3Br)_2Ba$	Gefunden:
Prozente: Ba = 15,41	15,31

Zusammenfassung.

Der Gang meiner Untersuchung war folgender:

Aus dem Ricinusöl wurde durch Verseifung die Ricinölsäure dargestellt, welche mit einem Molekül Brom das Ricinölsäuredibromid liefert. Dieses geht durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Ricinstearolsäure über. Durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure bildet sie unter Anlagerung der Moleküle des Wassers die

Ketooxystearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

aus welcher durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure in eisessigsaurer Lösung die

Chlorketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5CH(Cl)CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 64° entsteht. (S. 19.)

Diese liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam, Aetznatron, Aetzkali und Ammoniak die

9-Keto-12-13-Oelsäure,

$CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH$,

als weisse Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 61° (S. 18) mit Anilin, Phtalimidkalium

9-Keto-11-12-Oelsäure,

$CH_3(CH_2)_5CH = CHCH_2CO(CH_2)_7COOH$,

weisse undeutliche Blättchen vom Schmp. 79° (S. 30), mit Piperidin ein Gemisch der beiden ungesättigten Säuren als weisses amorphes Pulver vom Schmp. 63—70°. (S. 32.)

Die 9-Keto-12-13-Oelsäure geht durch längeres Kochen mit wässerigem Alkali in die 9-Keto-11-12-Oelsäure über. (S. 30.)

Durch Erhitzen der eisessigsauren Lösung der Chlorketostearinsäure mit Zink und Salzsäure entsteht

Stearolsäure,

$CH_3(CH_2)_7C{\equiv}C(CH_2)_7COOH$. (S. 21.)

weisse Blättchen vom Schmp. 48°, die mit konzentrierter Schwefelsäure in die

10-Ketostearinsäure,

$CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$,

weisse Blättchen, die bei 76° schmelzen, übergeht. (S. 22.)

Hierdurch ist ein Uebergang von den Ricinölsäurederivaten zu denen der Oelsäure geschaffen. Die Ricinölsäure geht durch Ketooxystearinsäure in die Chlorketostearinsäure über, aus dieser in Stearol- und Ketostearinsäure.

Die Chlorketostearinsäure liefert beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung

9-Ketostearinsäure,

$CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$,

die in undeutlichen weissen Blättchen krystallisiert und bei 83° schmilzt. (S. 23.)

Sie bildet mit Hydroxylamin die

9-Ketoximstearinsäure,

$CH_3(CH_2)_8C(NOH)(CH_2)_7COOH$,

bestehend aus den zwei stereoisomeren Konfigurationen:

I.

$$CH_3(CH_2)_8C(CH_2)_7COOH$$
$$\|$$
$$HON$$

II.

$$CH_3(CH_2)_8C(CH_2)_7COOH$$
$$\|$$
$$NOH.$$

Diese gehen durch die Beckmann'sche Umlagerung mittelst konzentrierter Schwefelsäure in ein Gemisch zweier substituierter Säureamide über;

I. $CH_3(CH_2)_8NHCO(CH_2)_7COOH$
Nonylaminoazelaïnsäure,

II. $CH_3(CH_2)_8CO.NH(CH_2)_7COOH$
Dekanylaminooctansäure,

ein weisses amorphes, bei 75—85° schmelzendes Pulver. (S. 25.)

Durch Erhitzen des Umlagerungsproduktes mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° bildet sich

I. $CH_3(CH_2)_8NH\ CO(CH_2)_7COOH$
$H\ HO$

$CH_3(CH_2)_8NH_2$, Nonylamin,
$COOH(CH_2)_7COOH$, Azelaïnsäure.

II. $CH_3(CH_2)_8CO\ NH(CH_2)_7COOH$
$HO\ H$

$CH_3(CH_2)_8COOH$, Dekansäure,
$NH_2(CH_2)_7COOH$, Aminooctansäure.

Die vier Spaltungsprodukte beweisen die Richtigkeit der Konstitution der 9-Ketostearinsäure.

I. Nonylamin,

$CH_3(CH_2)_8NH_2$,

ein in Wasser unlösliches Oel vom Sdp. 190—192°. (S. 26.)

II. Azelaïnsäure,

$COOH.(CH_2)_7COOH$,

weisse Blättchen vom Schmp. 106°; in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich. (S. 27.)

III. Dekansäure,

$CH_3(CH_2)_8COOH$,

weisse undeutliche Krystalle vom Schmp. 30—31°; in Alkohol und Aether leicht löslich, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. (S. 25.)

IV. Aminooctansäure,

$NH_2(CH_2)_7COOH$,

ein in Wasser leicht lösliches, weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 176°. (S. 28.)

Die Chlorketostearinsäure liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 180°

Stearinsäure,

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$,

in Alkohol schwer löslich, in Blättchen krystallisierend, die bei 71° schmelzen. (S. 28.)

Durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die eisessigsaure Lösung der Ketooxystearinsäure entsteht

Bromketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH,$$

in kleinen Nadeln vom Schmp. 55°, in Alkohol und Aether leicht löslich; durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol

und Eisessig bildet sich die Ketooxystearinsäure zurück. (S. 33.)

Sie verhält sich den bei der Chlorketostearinsäure angewandten Reagentien gegenüber wie diese.

Ausserdem wurden noch folgende Derivate dargestellt:

1. Chlorketostearinsaures Barium. (S. 20.)
2. 9-Keto-11-12-Oelsäuredibromid. (S. 31.)
3. 9-Keto-12-13-Oelsäuredibromid. (S. 18.)
4. Dekansaures Barium. (S. 26.)
5. Platindoppelsalz des salzsauren Nonylamins. (S. 26.)
6. Platindoppelsalz der salzsauren Aminooctansäure. (S. 28.)
7. Azelaïnsaures Barium. (S. 27.)
8. Bromketostearinsaures Barium. (S. 34.)